

Е. А. Беленков, Э. Н. Агалямова

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИТИПОВ АЛМАЗА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Представлен обзор результатов модельных расчётов структур кластеров различных политипных модификаций кристаллов карбида кремния и алмаза. Установлены закономерности формирования политипов в зависимости от их структурных характеристик; обнаружена взаимосвязь между степенью гексагональности и параметрами элементарных ячеек политипов SiC.

Ключевые слова: молекулярная механика, фазообразование, политипизм, карбид кремния, алмаз.

Введение. Направление, связанное с исследованием закономерностей формирования аллотропных и политипных структурных разновидностей кристаллических фаз, является одним из основных в современной физике конденсированного состояния. Область термодинамической устойчивости различных политипных фаз определяется в первую очередь такими параметрами, как температура, давление и концентрация примесей [1–6]. Однако для ряда соединений при одинаковых значениях этих параметров наблюдается формирование и одновременное устойчивое существование сразу нескольких политипных структурных разновидностей [3]. Явление политипизма характерно для различных классов веществ: металлов, керамик, минералов, интерметаллидов, органических веществ [1–10]. Причем он обнаружен при изучении не только монокристаллов, но и пленок, частиц порошков, поликристаллических компактных материалов [1; 11]. Механизмы образования политипных фаз не достаточно изучены, и в большинстве случаев не удается предсказать заранее, какой политип получится при том или ином экспериментальном методе синтеза и, следовательно, объяснить причины образования различных политипов при одинаковых термодинамических условиях. Поэтому целью данной работы являлся анализ структуры и закономерностей

формирования политипов карбида кремния и алмаза.

Структура политипных модификаций конденсированных фаз. Явление политипизма характерно для слоистых и плотноупакованных структур. По характеру связей и типу кристаллической решетки такие вещества можно разделить на две группы: первая — вещества с алмазоподобной кристаллической решеткой (C, Si, SiC, ZnS, AlN, BN, B₄C, ...), в которой все связи преимущественно ковалентные; вторая — вещества с гексагональной слоевой решеткой типа графита (C, BN, ...), где связи — ковалентные (в слоях) и ван-дер-ваальсовы (между слоями). Сходство между этими группами соединений заключается в том, что их структуры можно модельно рассматривать как эквивалентные, состоящие из плотноупакованных сфер равного диаметра. Переход от конкретной структуры соединения к модельному представлению происходит в результате выбора группы атомов, которая рассматривается как молекула и заменяется в структуре на сферу. Например, в алмазной структуре сферой заменяется группа из пары соседних углеродных атомов, связанных ковалентной связью, в бинарных соединениях SiC, ZnS, AlN происходит замена сферами пар соседних атомов разных элементов, а в графитоподобных структурах заменяемая группа

включает шесть атомов одного или разных элементов.

Сферы упакованы в слои. Симметрия такого гексагонального плотноупакованного слоя — 6 мм. Каждый слой можно рассматривать как слой молекул-сфер с плотной шаровой упаковкой, так что слои лежат в плоскости XY и упаковываются в трехмерную структуру, наслаиваясь друг на друга по оси Z. Особенность замены такова, что для первой группы соединений с алмазным типом решетки замена пар атомов на сферы происходит так, что межатомная связь направлена вдоль оси Z (рис. 1а), для второй группы соединений с графитоподобной решеткой сфера содержит 6 атомов, ковалентные связи между которыми ориентированы в плоскости XY (рис. 1б).

Поскольку в представлении совокупности модельных сфер структуры конкретных фаз оказываются эквивалентными, то

установление для них общих закономерностей формирования и последующий обратный переход от сфер-молекул к атомам позволит определить причины образования политипных модификаций различных соединений.

Рассмотрим трехмерную структуру политипных модификаций в модельном представлении. Если первый слой сфер-молекул обозначить как слой типа А, то следующие слои можно плотно наложить таким образом, что молекулы второго слоя расположатся в позициях (*) либо (•) (рис. 2), это слои В и С типов соответственно. Таким образом, соседние слои при плотной упаковке не могут быть одинакового типа, период повторяемости слоев может быть равен 2, 3, 4 и т. д. Политипы отличаются друг от друга, во-первых, порядком чередования и периодом повторяемости слоёв в направлении кристаллографической оси Z, во-вторых, типом

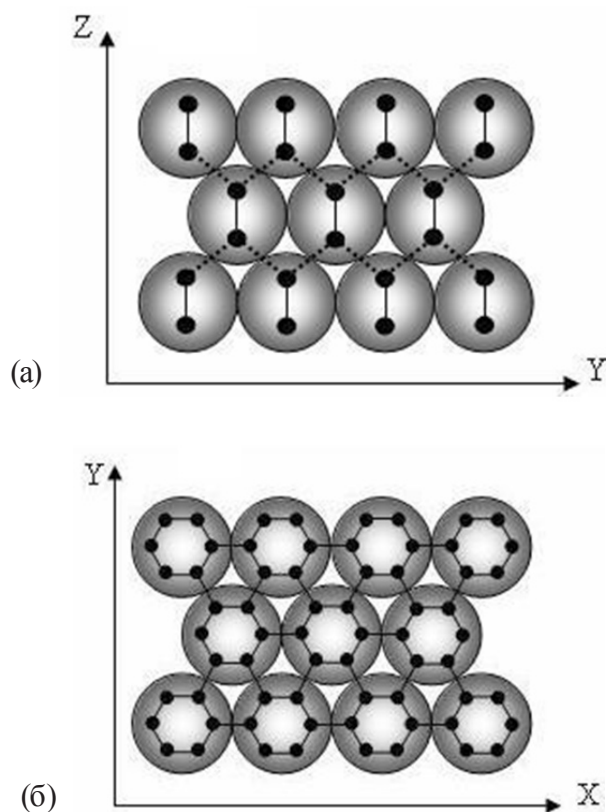


Рис. 1. Слой молекул с плотной шаровой упаковкой:
(а) политипы с алмазоподобной кристаллической решеткой;
(б) политипы с графитоподобной кристаллической решеткой

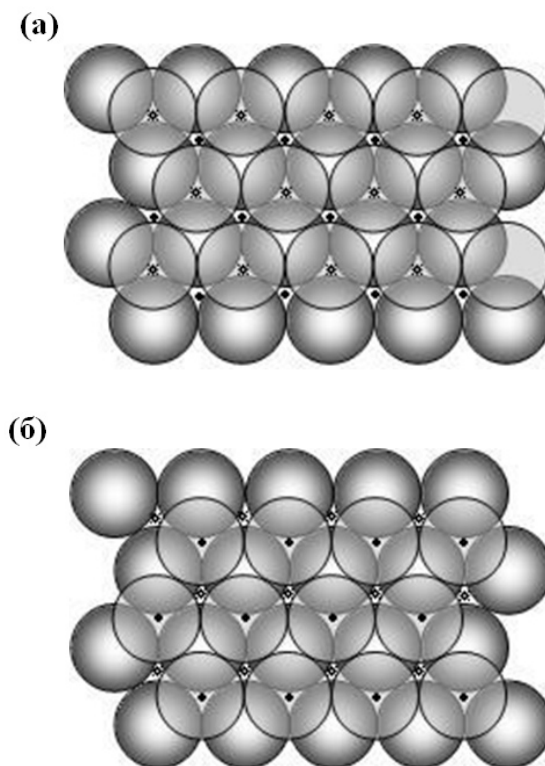


Рис. 2. Возможные варианты наложения слоёв: а) * — позиция слоя В относительно слоя А; б) • — позиция слоя С относительно слоя А

примитивной элементарной ячейки (например, период повторяемости слоёв политипа АВ равен 2, а его примитивная элементарная ячейка относится к гексагональной сингонии (Н), обозначение политипа 2Н; период повторяемости слоёв политипа АВС равен 3, примитивная элементарная ячейка относится к кубической сингонии (С), обозначение этого политипа 3С).

В-третьих, политипы могут иметь различную степень гексагональности, численное значение которой определяют как долю гексагональных слоев, выраженную в процентах:

$$G = \frac{k}{N} \times 100 \%, \quad (1)$$

где k — число гексагональных слоёв и N — полное число слоёв в элементарной ячейке политипа. Гексагональным считается слой, у которого соседние слои имеют одинаковые обозначения (например, в последовательности слоев АВА слой В является

гексагональным, так как оба соседних слоя имеют обозначение А, в то время как в последовательности слоев АВС слой В не является гексагональным, поскольку соседние слои имеют разные обозначения — А и С соответственно). Рассмотрим, какие политипы могут образовываться при различных периодах повторяемости слоев.

Методика исследования. Анализ структуры возможных политипных модификаций выполняли, перебирая при помощи специально разработанной программы все возможные комбинации чередования слоев в направлении кристаллографической оси Z для политипных фаз, имеющих период повторяемости N от 2 до 13 слоев. Так как в реальных кристаллах не все эти комбинации могут быть реализованы, то часть из них отбрасывалась. К отбрасываемым были отнесены комбинации, в которых соседние слои относятся к одному типу, например, АА, ВВ и т. д.; эквивалентные комбинации, т. е. комбинации, соответствующие одной и той же

кристаллической структуре при различном выборе обозначения слоев. Эквивалентные комбинации получаются при заменах обозначений типов слоёв. Всего возможно пять замен:

$$\begin{array}{lll}
 A \rightarrow B & B \rightarrow C & C \rightarrow A \\
 A \rightarrow A & B \rightarrow C & C \rightarrow B \\
 A \rightarrow C & B \rightarrow A & C \rightarrow B \\
 A \rightarrow B & B \rightarrow A & C \rightarrow C \\
 A \rightarrow C & B \rightarrow B & C \rightarrow A
 \end{array} \quad (2)$$

Кроме того, отбрасывались комбинации, которые можно представить как несколько повторов комбинаций с меньшим периодом повторяемости (например, структура ABCABCABC ($N = 9$) аналогична структуре ABC ($N = 3$)), а также такие, которые переходят одна в другую при сдвигах начала отсчета (например, структура BCA аналогична структуре ABC).

Для исследования взаимосвязи структурных параметров политипов со степенью их гексагональности методами молекулярной механики (ММ+) были рассчитаны геометрически оптимизированные кластеры карбида кремния и алмаза со структурами политипов: $2H - Si_{96}C_{96}H_{330}$ и $C_{192}H_{330}$ (чередование слоев АВ, $G = 100\%$); $3C - Si_{144}C_{144}H_{362}$ и $C_{288}H_{362}$ (ABC, $G = 0\%$); $4H - Si_{136}C_{136}H_{190}$ и $C_{272}H_{190}$ (ABAB $G = 100\%$), $Si_{136}C_{136}H_{184}$ и $C_{272}H_{184}$ (ABCB $G = 50\%$) и $6H - Si_{232}C_{232}H_{278}$ и $C_{464}H_{278}$ (ABABAB $G = 100\%$), $Si_{232}C_{232}H_{258}$ и $C_{464}H_{258}$ (ABCABC $G = 0\%$), $Si_{232}C_{232}H_{248}$ и $C_{464}H_{248}$ (ABCBCB $G = 66,7\%$), $Si_{232}C_{232}H_{262}$ и $C_{464}H_{262}$ (ABACBC $G = 33,3\%$). На поверхности кластеров для компенсации оборванных связей добавлялись атомы водорода. Форма кластеров была выбрана такой, что для компенсации оборванных связей на поверхности добавлялось по одному водородному атому на каждый поверхностный атом. В кластерах со структурой политипов, соответствующей степеням гексагональности 0% , $33,3\%$, 50% , $66,7\%$ и 100% , измерялись периоды элементарных трансляций с

и межслоевые расстояния d в направлении кристаллографической оси Z .

Результаты исследования. Структурные характеристики политипов, найденные в результате выполненных модельных расчетов, представлены в табл. 1. Обнаружено, что число всех возможных комбинаций M резко возрастает, согласно следующей формуле: $M = 3^N$, а после отбрасывания всех запрещенных комбинаций количество возможных политипов становится существенно меньше. Найдена зависимость числа возможных разрешенных комбинаций (L) (при отбрасывании повторяющихся) и комбинаций без эквивалентных замен (P) от периода повторяемости слоев соответственно.

$$L_N = \begin{cases} 6, & \text{при } N = 2; \\ 2 \times L_{N-1} + 6, & \text{при } N > 2 (N - \text{четное}); \\ 2 \times L_{N-1} - 6, & \text{при } N > 2 (N - \text{нечетное}). \end{cases} \quad (3)$$

$$P_N = \begin{cases} 1, & \text{при } N = 2; \\ 2 \times P_{N-1} + 1, & \text{при } N > 2 (N - \text{четное}); \\ 2 \times P_{N-1} - 1, & \text{при } N > 2 (N - \text{нечетное}). \end{cases} \quad (4)$$

Таким образом, если период повторяемости слоёв в политипе меньше шести, то существует по одному политипу для каждого определённого N . Начиная с 6 слоёв, одному и тому же числу N может соответствовать несколько политипов. Возможные чередования слоёв также представлены в табл. 1.

Помимо исследования количества политипных модификаций, была рассчитана степень гексагональности (G) различных политипов и найдена следующая зависимость:

$$G = \frac{2 \times i}{N} \cdot 100\%, \text{ где } i = \begin{cases} 1, & \text{при } N = 2; \\ 0, & \text{при } N = 3; \\ 1 \dots i_{\max}, & \text{при } N > 3. \end{cases} \quad (5)$$

Поскольку степень гексагональности политипов для разных модификаций при одинаковом N может быть различной, то, по-видимому, именно это является причиной формирования политипов с различной

гексагональностью при одинаковых термодинамических условиях.

Для исследования взаимосвязи структурных параметров политипов и степени гексагональности был выполнен расчет геометрически оптимизированной структуры кластеров 2Н, 3С, 4Н, 6Н (рис. 3) карбида кремния и алмаза.

В кластерах карбида кремния были определены средние расстояния d между соседними молекулярными слоями, построен график зависимости межслоевых расстояний от степени гексагональности (рис. 4). На график были также нанесены экспериментальные значения межслоевых расстояний d для трех основных политипов, приведенные

Таблица 1

Структурные характеристики политипов

N*	G, %*	F*	Чередование слоев	W*
2	100	1	ABAB...	100
3	0	1	ABCABC...	100
4	50	1	ABAC...	66,67 (100)
	(100)		(ABAB...)	33,33(0)
5	40	1	ABABC...	100
6	66,7	2	ABABAC...	54,55 (66,67)
	33,3		ABACBC...	27,27 (33,33)
	(100)		(ABAB...)	9,09 (0)
	(0)		(ABCABC...)	9,09(0)
7	57,1	3	ABABABC...	33,33
	57,1		ABABCAC...	33,33
	28,6		ABACABC...	33,33
8	75	6	ABABABAC...	18,6 (20)
	75		ABABACAC...	9,3 (10)
	50		ABABACBC...	18,6 (20)
	25		ABABCABC...	18,6 (20)
	50		ABABCBCA...	18,6 (20)
	25		ABACBABC...	9,3 (10)
	(100)		(ABABABAB)	2,33 (0)
	(50)		(ABACABAC)	4,65(0)
9	66,7	10	ABABABABC...	10,59 (10,71)
	66,7		ABABABCAC...	10,59 (10,71)
	66,7		ABABABCBC...	10,59 (10,71)
	44,4		ABABACABC...	10,59 (10,71)
	44,4		ABABACBCA...	10,59 (10,71)
	44,4		ABABCABAC...	10,59 (10,71)
	44,4		ABABCACBC...	10,59 (10,71)
	44,4		ABABCBCAB...	10,59 (10,71)
	66,7		ABABCBCAC...	3,53 (3,57)
	22,2		ABACBABC...	10,59 (10,71)
	(0)		(ABCABCABC...)	1,18 (0)

Продолжение табл. 1

N*	G, %*	F*	Чередование слоев	W*
10	80	18	АВАВАВАВАС...	5,85 (6,06)
	80		АВАВАВАСАС...	5,85 (6,06)
	60		АВАВАВАСВС...	5,85 (6,06)
	40		АВАВАВСАВС...	5,85 (6,06)
	60		АВАВАВСВАС...	5,85 (6,06)
	60		АВАВАСАВАС...	5,85 (6,06)
	60		АВАВАСАВС...	5,85 (6,06)
	40		АВАВАСВАВС...	5,85 (6,06)
	60		АВАВАСВСАС...	5,85 (6,06)
	60		АВАВАСВСВС...	2,92 (3,03)
	40		АВАВСАВСАС...	5,85 (6,06)
	40		АВАВСАВСВС...	5,85 (6,06)
	40		АВАВСАСВАС...	5,85 (6,06)
	60		АВАВСВАВАС...	2,92 (3,03)
	40		АВАВСВАСВС...	5,85 (6,06)
	40		АВАСАВАСВС...	5,85 (6,06)
	20		АВАСАВСАВС...	5,85 (6,06)
	20		АВАСВАСАВС...	2,92 (3,03)
	(100)		(АВАВАВАВАВ...)	0,58 (0)
	(40)		(АВАВСАВАВС...)	2,92 (0)
11	18,2	31	2 политипа	3,23 для всех политипов
	36,4		9 политипов	
	54,5		15 политипов	
	72,7		5 политипов	
12	16,7	60	1 политип	1,76
	16,7		1 политип	0,88
	33,3		14 политипов	1,76
	33,3		1 политип	0,44
	50,0		24 политипа	1,76
	50,0		3 политипа	0,88
	50,0		1 политип	0,59
	66,7		12 политипов	1,76
	83,3		2 политипа	1,76
	83,3		1 политип	0,88
	(100)		(АВАВ...)	0,15
	(0)		(АВСАВС...)	0,15
	(50)		(АВАС)	0,29
	(66,7)		(АВАВАС)	0,88

Окончание табл. 1

N*	G, %*	F*	Чередование слоев	W*
13	15,4	105	2 поли типа	0,95 для всех поли типов
	30,8		19 поли типов	
	46,2		42 поли типа	
	61,5		35 поли типов	
	76,9		7 поли типов	

* N — период повторяемости слоёв в направлении кристаллографической оси Z; F — количество уникальных поли типов; G — степень гексагональности поли типов; W — вероятность формирования поли типа, в скобках указаны комбинации, эквивалентные поли типам с меньшими значениями N.

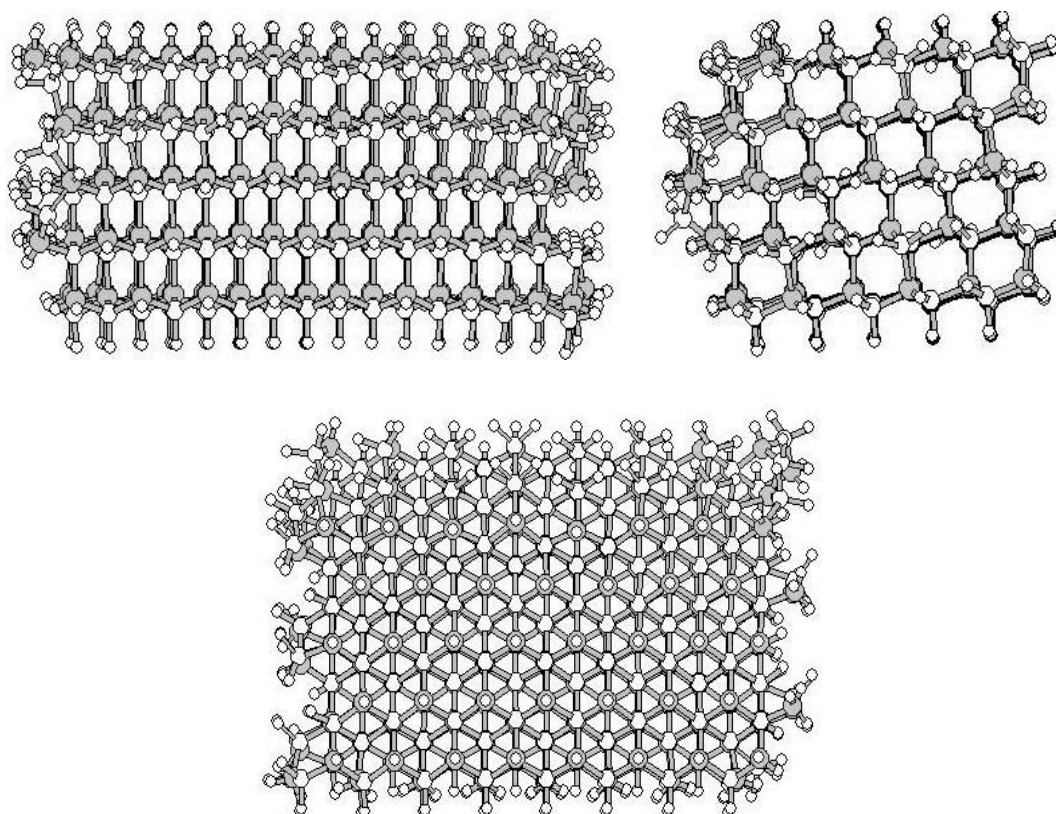


Рис. 3. Изображения геометрически оптимизированного кластера $Si_{232}C_{232}H_{258}$ со структурой поли типа 6H (чередование слоев ABCABC) в трех взаимно перпендикулярных проекциях

в работе [3]. В результате установлено, что зависимость межслоевых расстояний от степени гексагональности носит линейный характер и ход модельных зависимостей соответствует зависимости, построенной по экспериментальным данным. Отличие экспериментальной и модельной зависимостей заключается в том, что абсолютные значения межслоевых расстояний, найденных в результате моделирования, меньше таковых, наблюдавшихся в эксперименте,

на $0,5 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-3}$ нм. По-видимому, это обусловлено тем, что при модельных расчетах находили структурные характеристики кластеров нанометрового размера, в которых значения межслоевых расстояний оказались меньше, чем таковые в макроскопических кристаллах из-за сильного влияния на структуру кристаллов поверхности.

Была также выполнена оценка энергетических характеристик поли типов карбида кремния и алмаза квантово-механическим

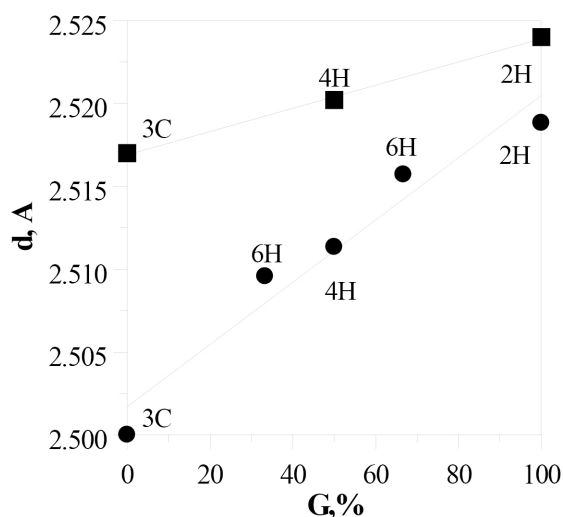


Рис. 4. Зависимость межслоевых расстояний d от степени гексагональности политипов SiC (■ — экспериментальные значения; ● — расчетные значения)

полуэмпирическим методом РМЗ (Parameterized Model revision 3). Для этого рассчитывали полную энергию связи 15 молекул, находящихся в центральной части кластеров, где структура наименее искажена в результате влияния поверхности. Анализ полученных данных (табл. 2) для кластеров с оптимизированной поверхностью показал, что значения энергий связей для разных политипов отличаются незначительно — разница сопоставима с ошибками расчетов и не удастся определить политип, соответствующий минимальной энергии связей. Данный результат также подтверждает возможность одновременного устойчивого существования множества политипов

при одинаковых термодинамических условиях.

Обсуждение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что существенным параметром, который характеризует отличие политипов SiC друг от друга и определяет разницу в межслоевых расстояниях политипов, является степень их гексагональности. Аналогичная зависимость была найдена для политипов алмаза в работе [12]. По-видимому, политипы с различной степенью гексагональности должны иметь свои строго ограниченные области термодинамической устойчивости. Однако, как показали результаты модельных расчетов, политипы, период повторяемости которых

Таблица 2

Полная энергия связей фрагментов структур из 15 молекул для различных политипов в кластерах карбида кремния и алмаза с геометрически оптимизированной поверхностью

Политип	E_{SiC} , ккал/моль	$E_{\text{алмаз}}$, ккал/моль
2H	–99779,51	–114668,07
4H	–100965,96	–114564,58
6H (ABABAB)	–101255,42	–114626,32
6H (ABCABC)	–99054,59	–114559,54
6H (ABCBCB)	–99477,23	–114578,04
6H (ABACBC)	–100935,63	–114556,04

(N) более пяти, имеют ряд разновидностей с одинаковым N, но различной степенью гексагональности. В результате близкую или одинаковую степень гексагональности имеют сразу несколько политипов с различным периодом повторяемости; по-видимому, они могут одновременно формироваться и устойчиво существовать при одинаковых значениях термодинамических параметров. В пользу этого свидетельствуют также результаты расчета энергетических характеристик разных политипов. Малые отличия в энергетических характеристиках являются причиной того, что незначительные изменения факторов, воздействующих на процесс карбидообразования, могут приводить к существенному изменению соотношения политипных фаз в образующемся карбидкремниевом материале. Одним из таких факторов может являться размер. Как установлено в данной работе, в кластерах SiC нанометрового размера межслоевые расстояния меньше, чем в кристаллах макроскопического размера. Это может приводить к преимущественному формированию политипов с низкой степенью гексагональности, т. е. политипов кубической модификации. Поэтому зародыши кристаллов SiC, имеющие нанометровые размеры, должны преимущественно формироваться со структурой кубического политипа, независимо от температуры, при которой это происходит. По-видимому, именно этим объясняется возникновение кубической модификации карбида кремния, стабильной до 1800 °C [1], при высоких температурах (более 2000 °C).

Список литературы

1. Олейник, Г. С. Политипообразование в неметаллических веществах / Г. С. Олейник, Н. В. Даниленко // Успехи химии. 1997. Т. 66.
2. Верма, А. Полиморфизм и политипизм в кристаллах / А. Верма, П. Кришна. М. : Мир, 1969. С. 66–244.
3. Гнесин, Г. Г. Карбидкремниевые материалы. М. : Metallurgia, 1977. С. 7–26.
4. Machida, A. Long-period stacking structures in yttrium trihydride at high pressure / A. Machida [et al.] // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 052101.
5. Durandurdu, M. Ab initio simulations of the structural phase transformation of 2H-SiC at high pressure // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 235204.
6. Kuwamoto, H. Origin of polytypism in the ZnS structure // J. of materials science letters. 1985. Vol. 4. P. 940–942.
7. Price, D. G. Polytypism and the Factors Determining the Stability of Spineloid Structures // Phys. Chem. Minerals. 1983. P. 77–83.
8. Ingrin, J. TEM Imaging of Polytypism in Pseudowollastonite // TEM Phys. Chem. Minerals. 1993. P. 56–62.
9. Howitt, D.G. Direct observations of polytypism in copper phthalocyanine // J. of materials science letters. 1981. Vol. 16. P. 1249–1256.
10. Yu, W. J. Ab initio study of phase transformations in boron nitride / W. J. Yu, M. Lau, S. P. Chan [et al.] // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 014108.
11. Семенов, А. В. Низкотемпературное получение и оптические свойства пленок карбида кремния. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования / А. В. Семенов, А. В. Лопин // Ин-т монокристаллов НАН Украины. 2004. № 9. С. 99–106.
12. Wen, B. First-principles studies of diamond polytypes / B. Wen, J. Zhao, M. J. Bucknum [et al.] // Diamond & Related Materials. 2008. Vol. 17. P. 356–364.